

Abbildung 1. Einfluß des Drucks auf den Umsatz X (□) von Propandiol und die Selektivität bezüglich 3-Amino-1-propanol (■) und 1,3-Diaminopropan (●). Bedingungen: 95 Gew.-% Co-, 5 Gew.-% Fe-Katalysator, 195°C, Raumzeit 11 g h mol⁻¹, Molverhältnis Alkohol/H₂/Ammoniak: 1/2/60.

besserung der Aminierungsselektivität mit zunehmendem Druck mit der Änderung des Mediums nahe dem kritischen Bereich von Ammoniak (110–120 bar) und der Reaktionstemperatur, die 60 Grad über der kritischen Temperatur liegt, zusammenhängt.

Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die Aminierungsselektivität in beiden aufeinanderfolgenden Schritten, bei der Bildung und bei der weiteren Aminierung der Aminoalkoholzwischenstufe, gestiegen ist. In einem Kontrollexperiment wurde die Zwischenstufe 3-Amino-1-propanol dem Reaktor unter gleichen Bedingungen zugeführt. Abbildung 2 zeigt die

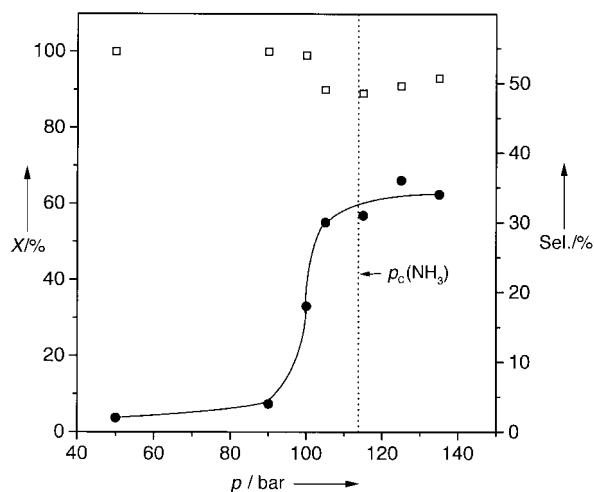


Abbildung 2. Einfluß des Drucks auf den Umsatz X (□) von 3-Amino-1-propanol und die Selektivität bezüglich 1,3-Diaminopropan (●). Bedingungen: 95 Gew.-% Co-, 5 Gew.-% Fe-Katalysator, 195°C, Raumzeit 11 g h mol⁻¹, Molverhältnis Alkohol/H₂/Ammoniak: 1/2/40.

Wirkung von steigendem Druck: In der Nähe des kritischen Bereichs wurde ebenfalls ein kleiner Rückgang hinsichtlich des Umsatzes und eine deutliche Verbesserung der Diaminselektivität festgestellt. Unterhalb und oberhalb dieses Bereichs waren die Unterschiede bezüglich Umsatz und Selektivität gering.

Der außerordentliche Einfluß von überkritischen Bedingungen bei der Aminierung von Alkandiolen war nicht auf den Co-Fe-Katalysator oder 1,3-Propandiol als Reaktant beschränkt. Abbildung 3 zeigt als weiteres Beispiel die

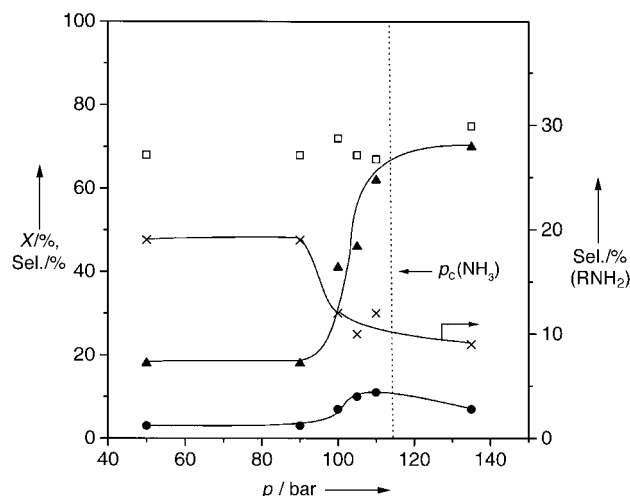


Abbildung 3. Einfluß des Drucks auf den Umsatz X (□) von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol und die Selektivität bezüglich 2,2-Dimethyl-3-amino-1-propanol (●), 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan (▲) und Alkylaminen (×). Bedingungen: 56 Gew.-% Ni auf einem Träger (Engelhard Ni-6458), 210°C, Raumzeit 11 g h mol⁻¹, Molverhältnis Alkohol/H₂/Ammoniak: 1/2/60.

Aminierung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. In diesem Fall wurde die Reaktion mit dem Ni-Katalysator durchgeführt. Wiederum hatte der steigende Druck nur einen geringen Einfluß auf den Diolumsatz, begünstigte aber die Bildung der Aminoalkoholzwischenstufe und insbesondere die des gewünschten Diamins. Die Änderungen in der Selektivität waren unterhalb von 90 bar vernachlässigbar und oberhalb des kritischen Drucks von Ammoniak nur gering.

Bevor wir die möglichen Ursachen für die beobachtete Selektivität diskutieren, haben wir sicherzustellen, daß bei der Aminierung von verschiedenen Alkandiolen und Aminoalkoholen der Umsatz von über 60% nur einen geringen Einfluß auf die Diaminselektivität hat. So sank die Selektivität zugunsten von 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan bei der Aminierung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bei 227°C von 58 auf 53%, wenn der Umsatz (durch steigende Kontaktzeit) von 61 auf 89% erhöht wurde. Bei der Aminierung von 1,3-Propandiol wurde in einem ähnlichen Umsatzbereich eine geringere Veränderung der Selektivität von ca. ±2% beobachtet. Die wahrscheinlichste Erklärung für den geringen Einfluß des steigenden Umsatzes ist, daß bei längerer Kontaktzeit mehr Diamin aus der Aminoalkoholzwischenstufe entsteht, aber auch mehr durch aufeinanderfolgende Nebenreaktionen wie Disproportionierung oder Hydrogenolyse (Abbau) verbraucht wird. Demnach können die Änderungen in der Selektivität mit steigendem Druck (Abbildung 1–3) nicht den geringen Änderungen im Umsatz zugeschrieben werden.

Bei mittleren Drücken (<90 bar) besteht das Reaktionsgemisch aus zwei Phasen: einer flüssigen Phase, die reich an nichtflüchtigem Alkandiol und Aminen ist (abhängig vom

Umsatz längs des Katalysatorbetts), und einer Gasphase, die hauptsächlich Ammoniak enthält. In diesem Druckbereich war der Einfluß des Gesamtdrucks auf den Umsatz und die Produktzusammensetzung gering, wie die Abbildungen 1–3 zeigen. Nahe dem kritischen Bereich führt die Umwandlung des Zweiphasensystems in eine homogene überkritische fluide Phase aufgrund der Eliminierung des Phasenübergangswiderstandes sowie der höheren Diffusionskoeffizienten und der geringeren Viskosität, verglichen mit der Situation in der flüssigen Phase, im allgemeinen zu einer deutlichen Verbesserung des Stofftransports. Außerdem kann der Einfluß des Drucks auf die chemischen Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls entscheidend sein.^[26–28] Leider ist der Einfluß des Drucks bei einer Vielzahl voneinander abhängiger Folge- und Parallelreaktionen wegen der unterschiedlichen Reaktions- (ΔV_r) und Aktivierungsvolumina (ΔV^\ddagger) recht komplex. Wir nehmen an, daß die Ammoniakkonzentration auf der Oberfläche im überkritischen Bereich deutlich höher ist als unter Zweiphasenbedingungen, die im unterkritischen Bereich herrschen. Obwohl diese Änderung hauptsächlich auf dem erhöhten Stofftransport in der überkritischen flüssigen Phase beruht, kann auch eine Veränderung des Adsorptionsgleichgewichts (Lösungsmittelleffekt) dazu beitragen. In der Literatur gibt es einige neuere Beispiele für die Erhöhung der Stereoselektivität (*cis/trans*-Verhältnis) bei der Hydrierung von Speiseölen in überkritischem CO_2 .^[29] Die Verbesserung wurde der deutlich besseren Wasserstoffverfügbarkeit auf der Metalloberfläche infolge der Beseitigung von Stofftransportbeschränkungen in der überkritischen flüssigen Phase zugeschrieben.

Ein klareres Bild wird durch Analyse des Einflusses des Übergangs unterkritisch-überkritisch auf die Hauptreaktionsschritte und die Nebenreaktionen erhalten. In Schema 1 sind die wichtigsten Nebenreaktionen aufgeführt, die zu monofunktionellen Alkoholen und Aminen führen. Durch Decarbonylierung der Aldehydzwischenstufen auf der Metalloberfläche entstehen primäre Alkohole und Amine. Die Aminierung des Alkanolnebenproduktes über die Aldehydzwischenstufe führt zu Alkylaminen. Diese Aldehydzwischenstufe kann auch durch (Säure-Base-katalysierte) Retro-Aldolreaktion gebildet werden.^[13] Abbildung 3 zeigt die Veränderung der im flüssigen Produkt detektierten Gesamtmenge der Alkylamine für die Aminierung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. Als wichtigstes Nebenprodukt wurde Isobutylamin gebildet. Eine deutliche Abnahme der Menge der Nebenprodukte nahe dem kritischen und dem überkritischen Bereich bestätigt das oben diskutierte Bild. Die Dimerisierungs- und Oligomerisierungsnebenreaktionen spielen in überkritischem Ammoniak eine untergeordnete Rolle.

Wir glauben, daß die Änderungen der Aminierungsselektivität und des Alkandiolumsatzes in der Nähe des kritischen Bereichs auf der erhöhten Ammoniak-Oberflächenkonzentration beruhen. Diese Änderung begünstigt die Aminierung und unterdrückt die Hydrogenolysenebenreaktionen. Die Situation ist der gut bekannten und breit angewendeten selektiven Vergiftung von Metallkatalysatoren sehr ähnlich.^[30–32] So verhindert die Gegenwart von stark adsorbierenden Aminen bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen die C-O-Bindungshydrogenolyse, und die entsprechen-

den Alkohole können in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden.

Bei der Aminierung von Alkandiolen und Alkanolaminen (Abbildungen 1 und 2) sind der geringe Abfall im Umsatz und die starke Abnahme der Menge an Alkylaminnebenprodukten in der flüssigen Phase (Abbildung 3) deutliche Anzeichen für eine selektive Vergiftung: Die Abbaureaktionen (Hydrogenolyse) sind erheblich verlangsamt, aber auch der erste Schritt, die Dehydrierung des Alkohols zur Carbonylverbindung, wird beeinflusst. Allerdings begünstigt die höhere Ammoniakkonzentration auf der Oberfläche die schnelle Ammoniakaddition an die Aldehydzwischenstufen und unterdrückt die Reaktion der alkoholischen OH-Gruppe mit den Zwischenstufen- oder Produktaminen, die zu Dimeren führen würde. Das heißt, die schwächere Basizität von Ammoniak, verglichen mit der der Produktamine, wird teilweise durch seine höhere Oberflächenkonzentration kompensiert. All diese Effekte können zur bemerkenswerten Erhöhung der Gesamtaminierungsselektivitäten beitragen (Abbildungen 1–3).

Die Anwendung von überkritischem NH_3 als Lösungsmittel und Reaktant bei der Aminierung von einfachen Alkandiolen und Aminoalkohol führt zu deutlich besseren Selektivitäten zugunsten der primären Diamine, verglichen mit dem Verfahren bei unterkritischem Druck. Die meisten Selektivitätsänderungen treten in einem engen Druckbereich nahe dem kritischen Bereich des Mediums auf. Die Selektivitätsverbesserung wird der höheren Oberflächenkonzentration von Ammoniak zugeschrieben, die die Aminierung mit Ammoniak begünstigt und die Abbau-Nebenreaktionen verhindert. Es scheint, daß das Phänomen nicht auf einen speziellen Katalysator oder Reaktanten beschränkt ist, obwohl die Selektivität auch eine Funktion der Struktur des reagierenden Aminoalkohols oder Diols ist. Wir arbeiten derzeit an der Ausweitung auf andere Aminierungen, bei denen die geringe Reaktivität von Ammoniak im Vergleich zu der des Produktamins die effiziente Synthese von primären Aminen verhindert.

Experimentelles

Der Co-Fe-Katalysator wurde durch Cofällung hergestellt. Wäßrige Lösungen von Cobaltnitrat und Eisennitrat und Ammoniumcarbonat wurden bei Raumtemperatur hergestellt, und ihr pH-Wert wurde auf 7 eingestellt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, bei 120 °C unter vermindertem Druck getrocknet und 4 h bei 400 °C kalziniert. Die BET-Oberfläche betrug $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Der käufliche Ni-Katalysator (Engelhard Nr. 6458) enthielt 56 Gew.-% vorreduziertes Ni. Die BET-Oberfläche betrug $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Die Aminierungsexperimente wurden isotherm in einem kontinuierlichen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 13 mm durchgeführt. Der Reaktor wurde mit gemahlenen und gesiebten Katalysatoranteilen von 140 bis 400 µm beladen. Das flüssige Ammoniak und 1,3-Propandiol oder die Lösung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol in Ammoniak wurden dem Reaktor mit ISCO-D500-Spritzenpumpen zugeführt. Der Gesamtdruck im Reaktionssystem wurde mit einem TESCOM-Rückdruckregulator eingestellt. Einzelheiten der Reaktionsbedingungen sind in den Abbildungslegenden angegeben. Das flüssige Produkt wurde vom Gas getrennt und mit einem HP-5890-Gaschromatographen (HP-1701-Säule) analysiert. Die Produkte wurden durch GC-MS-Analyse identifiziert.

Eingegangen am 26. Juni 1998 [Z12057]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 351–354

Stichwörter: Aminierungen • Ammoniak • Diole • Heterogene Katalyse • Überkritische Flüssigkeiten

- [1] M. G. Turcotte, T. A. Johnson, *Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Technol.*, Vol. 2, Wiley, New York, **1992**, S. 369.
- [2] G. C. Carter, A. R. Doumaux, S. W. Kaiser, P. R. Umberger, *Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Technol.*, Vol. 8, Wiley, New York, **1992**, S. 74.
- [3] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1.
- [4] A. Baiker in *Catalysis of Organic Reactions* (Hrsg.: J. R. Kosak, T. A. Johnson), Marcel Dekker, New York, **1994**, S. 91.
- [5] A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* **1997**, 37, 167.
- [6] T. Mallat, A. Baiker in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, S. 2334.
- [7] R. E. Vultier, A. Baiker, A. Wokaun, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 167.
- [8] J. Kijenski, P. J. Niedezielski, A. Baiker, *Appl. Catal.* **1989**, 53, 107.
- [9] A. Baiker, J. Kijenski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, 27, 653.
- [10] J. Kijenski, J. Burger, A. Baiker, *Appl. Catal.* **1984**, 11, 295.
- [11] R. J. Card, J. L. Schmitt, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 754.
- [12] G. Sirokmán, A. Molnár, M. Bartok, *J. Mol. Catal.* **1983**, 19, 35.
- [13] Á. Molnár, G. Sirokman, M. Bartok, *J. Mol. Catal.* **1983**, 19, 25.
- [14] J. Runeberg, A. Baiker, J. Kijenski, *Appl. Catal.* **1985**, 17, 309.
- [15] R. Becker, V. Menger, W. Reif, A. Henne (BASF AG), US-A 5608113, **1997** [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 316502].
- [16] C. A. Gibson, J. R. Winters (Union Carbide), US-A 4400539, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, 99, 21938w].
- [17] A. Moriya (Nippon Shokubai Co.), EP-B 0 652 207, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 9064].
- [18] T. Hironaka, N. Nagasaka, Y. Hara (Tosoh Corp.), EP-B 0526851, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 212475].
- [19] F. Merger, A. Segnitz (BASF AG), US-A 4158017, **1979**.
- [20] *Encyclopedie de Gaz*, Elsevier, **1976**, S. 951.
- [21] H. Feichtinger, H. Aschmann, H. Birnkraut (Ruhchemie AG), US-A 4078003, **1978** [*Chem. Abstr.* **1975**, 83, 78566x].
- [22] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynamics* **1988**, 20, 1397.
- [23] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynamics* **1988**, 20, 273.
- [24] J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, *Science* **1968**, 162, 67.
- [25] S. Borman, *Sci. Technol.* **1995**, 33.
- [26] A. Baiker, *Chem. Rev.* **1999**, im Druck.
- [27] C. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti, *Nature* **1996**, 383, 313.
- [28] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE J.* **1995**, 41, 1723.
- [29] T. Tacke, S. Wielander, P. Panster in *High Pressure Chemical Engineering*, Vol. 12 (Hrsg.: R. von Rohr, C. Trepp), Elsevier, Zürich (Schweiz), **1996**, S. 17.
- [30] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**.
- [31] P. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**.
- [32] M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation—Techniques and Applications*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.

Calcium-, Strontium- und Bariumacetylid – neue Befunde für die gewinkelte Struktur von Derivaten der schweren Erdalkalimetalle**

David C. Green, Ulrich Englich und Karin Ruhlandt-Senge*

Seit ihrer Entdeckung zu Beginn des 20. Jahrhunderts haben Grignard-Reagentien sich als ausgesprochen nützlich in der Synthesechemie erwiesen und gehören zu den am weitesten verbreiteten metallorganischen Reagentien.^[1, 2] Dagegen liegen nur wenige Informationen über die analogen Beryllium-, Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen vor.^[1c, 2, 3] Metallorganische Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle sind aufgrund geringerer kinetischer Stabilität und erhöhter Reaktivität schwieriger herstellbar.^[1c, 2a,b, 3a,b] Die hohe Elektropositivität und der große Ionenradius der schweren Erdalkalimetalle führt zu einer Chemie, die im wesentlichen durch elektrostatische und sterische Wechselwirkungen gekennzeichnet ist. Daher wird oft die Bildung unlöslicher polymerer Feststoffe beobachtet.^[1c, 2, 3]

Bei den gut charakterisierten metallorganischen Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen handelte es sich bisher in der Hauptsache um solche mit Metall- π -Wechselwirkungen, wie Cyclopentadienylverbindungen,^[3a,b] Fluorenyl- und Indenylkomplexe^[4] sowie einige andere Verbindungen.^[5] Dagegen gibt es nur wenige metallorganische Verbindungen mit Metall-C- σ -Bindungen, sie sind darüber hinaus oft nur durch die Produkte ihrer Reaktionen mit Elektrophilen charakterisiert.^[1c] Beispiele für strukturell charakterisierte Verbindungen mit Metall-C- σ -Bindungen sind $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(1,4\text{-dioxan})_2]$,^[6] $[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ ^[7] und $[\{(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{C}_5\text{H}\}\text{Ca}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})\}_2]$,^[8] über strukturell charakterisierte Strontium- oder Bariumverbindungen mit Metall-C- σ -Bindungen ist bisher nicht berichtet worden. Dieses Informationsdefizit^[9] steht in krassem Widerspruch zur zunehmenden Verwendung z. B. von Allylbariumreagentien in der α -selektiven und stereospezifischen Allylierung von Carbonyl- und Iminverbindungen,^[10] von Organobariumverbindungen als effizienten Polymerisationsinitiatoren^[11] oder von Organocalciumverbindungen in der Synthese von funktionalisierten Polymeren.^[12]

Wir stellen hier die Calcium-, Strontium- und Bariumtriphenylsilylacetylde $[\text{M}([18]\text{krone-6})(\text{CCSiPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}$ (**1a**), Sr (**1b**) und Ba (**1c**)) vor, die aus der Reaktion von Erdalkalimetallamiden mit Triphenylsilylacetylen in Gegenwart von [18]Krone-6 erhalten wurden [Gl. (1); $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba]. Sie fallen als farblose Feststoffe an und sind unter inerten

[*] Prof. Dr. K. Ruhlandt-Senge, D. C. Green, Dr. U. Englich
Department of Chemistry
1-014 Center for Science and Technology
Syracuse University
Syracuse NY 13244-4100 (USA)
Fax: (+1) 315-443-4070
E-mail: kruhland@syr.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-97-02246) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktoranden Stipendium für U.E.) gefördert. Die Anschaffung des Diffraktometers wurde durch Förderung von der NSF (CHE-95-27898), der W. M. Keck Foundation und der Syracuse University ermöglicht.